

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-301602

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)IntCl. ^s	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/49	Z			
21/21	Z			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平6-95219

(22)出願日 平成6年(1994)5月9日

(71)出願人 000206967

大塚電子株式会社

大阪府枚方市招提田近3丁目26-3

(72)発明者 岡 宏一

滋賀県大津市大平2丁目9-6

(72)発明者 江南 世志

滋賀県守山市水保町1461-71

(72)発明者 赤木 基信

滋賀県甲賀郡水口町東名坂190

(72)発明者 大澤 祥宏

大阪府高槻市津之江町1-75-2, I I - 401

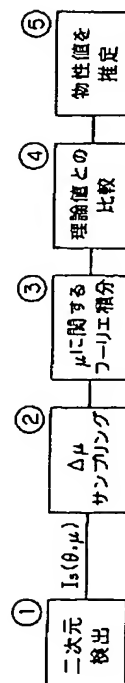
(74)代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54)【発明の名称】 光散乱測定を利用した物質の構造解析装置

(57)【要約】

【構成】散乱強度パターンの二次元検出を行い(ブロック①)、方位角 μ を変えて同心円状にサンプリングし(ブロック②)、方位角 μ の関数としてフーリエ係数を求める(ブロック③)。得られたフーリエ係数は、理論から得られる散乱強度の方位角 μ 又はその整数倍の三角関数の多項式の各係数に相当し、粒子の大きさ、長さ、配向角等の物性値の関数になっているので、方位角 μ が含まれていない連立方程式を得ることができる。この連立方程式を解けば(ブロック④)、前記種々の物性値を数値として得ることができる(ブロック⑤)。

【効果】従来のパターンの近似度からミクロ構造を推定する手法や、一次元測定データから物性値を求める手法と比較して、ノイズの影響のない精度のよい測定ができ、また、従来の解析法では不可能であった特定の物性値についての数値化も可能になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】試料に平行ビームを照射する光源と、偏光子と、検光子と、レンズと、検出器とを有し、前記試料に前記偏光子を通った前記平行ビームを照射し、前記検光子を通して前記検出器の結像面に形成される散乱光のパターンを測定する光散乱測定装置に適用され、同一散乱角 θ において、方位角 μ を変えて結像面の画像強度データを同心円状にサンプリングするサンプリング手段と、

サンプリングされた強度データから、方位角 μ に関するフーリエ係数を求めるフーリエ係数抽出手段と、各フーリエ係数を、散乱理論から得られる関数に当てはめて、前記試料を構成する物質のミクロ構造に関する物性値を求める解析手段とを備えることを特徴とする物質の構造解析装置。

【請求項2】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 及び試料が球晶からなる場合の球晶の半径 R 。を含む関数であって、前記解析手段は、この関数が Hv 散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ 若しくは4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ 又は Vv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記フーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から球晶の半径 R 。を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項3】前記解析手段は、 Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ と、 Hv 散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ との差 Δ_1 、又は Vv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ と、 Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との差 Δ_2 。を求めることにより試料の理想的球晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的ミクロ構造の配向と光学異方性を推定することを特徴とする請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項4】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 及び試料が球晶からなる場合の光学的等方性分極率と異方性との比 $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\delta f_{\parallel})$ (α_{\parallel} : 球晶の平均分極率、 α_{\perp} : 球晶以外の部分の分極率、 δ : 光学異方性、 f_{\parallel} : 光軸の半径方向に対する配向)を含む関数であって、前記解析手段は、この関数が Vv 散乱強度パターンにおける2次のフーリエ係数 $F_{2, \mu v}(\theta)$ と4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との比で表されることを利用して、光学的等方性分極率と異方性との比 $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\delta f_{\parallel})$ 。を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項5】前記解析手段は、 Vv 散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ と、 Vv 散乱強

度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、 Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との積 Δ_1 、又は Vv 散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ と、 Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、 Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との積 Δ_2 。を求めることにより試料の理想的球晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的ミクロ構造の大きさを推定することを特徴とする請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項6】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 及び試料が針状結晶からなる場合の針状結晶の長さ L を含む関数であって、前記解析手段は、この関数が Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ 、又は Vv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の長さ L を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項7】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 及び試料が針状結晶からなる場合の針状結晶の半径 R を含む関数であって、前記解析手段は、この関数が Hv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ 、又は Vv 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の半径 R を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項8】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 並びに試料が針状結晶からなる場合の結晶の長さ L 及び針状結晶の配向角 ω 。を含む関数であって、

前記解析手段は、この関数が Hv 散乱強度パターンの0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ と Hv 散乱強度パターンの4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ との比を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記0次及び4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の配向角 ω 。を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項9】前記解析手段において用いられる散乱理論から得られる関数とは、散乱角 θ 並びに試料が針状結晶からなる場合の光学的等方性分極率の光学異方性に対する比 p 、結晶の長さ L 及び配向角 ω 。を含む関数であって、

前記解析手段は、この関数が Vv 散乱強度パターンの0次のフーリエ係数 $F_{0, \mu v}(\theta)$ 及び Vv 散乱強度パターンの4次のフーリエ係数 $F_{4, \mu v}(\theta)$ を含むことを利用

して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記2次及び4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から光学的等方性分極率の光学異方性に対する比 p を求めるものである請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項10】前記解析手段は、 V_v 散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0,v}(\theta)$ と、 V_v 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,v}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、 V_v 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,v}(\theta)$ との積 Δ_v 、又は同じずれと H_v 散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,h}(\theta)$ との積 Δ_h を求めることにより試料の理想的針状結晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的ミクロ構造からの散乱への寄与を推定することを特徴とする請求項1記載の物質の構造解析装置。

【請求項11】前記フーリエ係数抽出手段によって得られるフーリエ係数のフーリエ逆変換を行い、散乱角 θ 、方位角 μ の関数として散乱強度パターンを求めるフーリエ逆変換手段をさらに備えることを特徴とする請求項1記載の物質の構造解析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】高分子フィルムの結晶状態、ポリマーアロイにおける相分離構造、高分子フィルム中に分散された顔料の分散状態、高分子中に液晶分子が分散された高分子分散型液晶(PDLC)のフィルム中に形成された構造等のミクロ構造がある。また、粉体と高分子の混合物でも、結晶、多結晶、アモルファス等の無機顔料粒子が分散したり、棒状の磁性体粒子が分散した状態があり、澱粉等の生体高分子の結晶が溶媒に分散した状態、ゲル化した状態で結晶部分とアモルファス部分に分かれた状態がある。

【0002】これらのミクロ構造は、その物質の機械的性質、物理的性質、光学的性質、品質、加工性を決める重要な要素である。前記ミクロ構造として、球晶、針状等の結晶構造、液晶等の種類がある。球晶を形成する高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ナイロン610、ナイロン66、ポリエチレンテレフタレート(PET)、polyε-caprolactone等がある。棒状結晶を形成する高分子としては、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等が知られている。コラーゲンのゲルは棒状結晶の集合体である。液晶を形成する例としてタンパク質とかペプチドの溶液、例えばPBLG(ポリ-γ-ブチル-L-グルタマート)溶液が報告されている他、エンジニアリングプラスチックや液晶表示器に用いられる液晶形係数がある。高分子分散型液晶では、液晶分子の集合した相がドロップとなり球晶と同じようなミクロ構造を形成する。

2種のポリマーを混合して作製するブレンドされた高

子樹脂では2種の高分子が各々ミクロ構造を形成したり、両者が混合されたアモルファス部分と相分離構造を形成したりして複雑な構造になる。このようなポリマーブレンドでは、微量の添加物の存在、熱処理の仕方の相違により結晶の分子の並び方、結晶構造が違って来る。

【0003】本発明は、前記のようなミクロ構造を形成する多くの材料において、ミクロ構造の形態、大きさ、物性、結晶配向、分子配向を測定して、ミクロ構造と熱処理過程、伸延過程、剪断過程、組成、分子構造との関係を明確にし、ミクロ構造により変化する材料の機械的、光学的、電気的性質を最良にする製造、組成、添加物の選択、分子設計をする場合に適用される物質の構造解析装置に関するものである。

【0004】

【従来の技術】従来より、高分子物質のミクロ構造の測定方法として、電子顕微鏡、光学顕微鏡で形態観察する方法、X線散乱により分子レベル構造を測定する方法、固体NMR法により分子の配列を測定する方法、光散乱法等がある。前記光散乱法は、物質に光を照射し散乱光のパターンを測定して、物質の光の波長と同程度かそれ以上のミクロ構造を調べる方法である。散乱強度パターンは、ミクロ構造の形態、大きさ、物性、結晶や粒子の配向、個々の粒子を構成する分子配向の関数となっているので、この光散乱法によりミクロ構造の情報が求められる。この光散乱法は、高分子物質の加工過程、熱処理過程、引延し等の力を加えた状態での連続変化特性を測定できる点で、他の方法より有利である。

【0005】光散乱法では、一般的に縦偏光で照射し横偏光で測定する H_v 散乱測定と、縦偏光で照射し縦偏光で測定する V_v 散乱測定との2種類がある。また、光散乱測定装置には、ゴニオメータを用い光散乱角度をスキャンする一次元測定装置と、CCD、TVカメラ等の二次元検出器を用いて散乱強度パターンを測定する二次元測定装置とがある。前記の一次元測定装置では方位角 μ を変えて多数回測定すれば散乱強度パターンを観測できるが、二次元測定装置は、散乱強度パターンを一度に観測できるのでパターン変化の速いダイナミックな測定が可能となる。

【0006】一次元測定装置、二次元測定装置のいずれを使用するにしても、ミクロ構造に関する情報を得るには、予め描いた理論的散乱像と、実際の散乱強度のパターンとを見比べる必要がある(高分子学会「高分子実験学」第17巻、「高分子の固体構造II」第3章光散乱参照)。例えば、ポリマーアロイ等の等方的アモルファス構造では同心円状の散乱強度パターンが予測される。球晶、針状結晶等の結晶性フィルムでは、4つ葉のクローバー状、十字状等の独特なパターンが予測される。同じ組成の高分子フィルムであっても、処理過程の違いによりミクロ構造が異なるので解析に当たりまず散乱強度パターンを分類し、それぞれに対応する理論を適用して

大きさ、配向、物性値を変化させて得られる理論パターン（図4参照。図4(a)はポリエチレンフィルムのHv散乱強度パターンの理論的予測値であり、図4(b)はポリエチレンフィルムのVv散乱強度パターンの理論的予測値である。いずれも等高線で表している。）と、測定パターンとの対比を行い、マイクロ構造の大きさ、配向、物性値の推定を行っている。推定の方法には2種類あり、理論パターンを等高線で表し実際に測定されたパターンの写真と比較し、パターンの近似度からマイクロ構造を推定する方法と、二次元パターンのいくつかの方位角での一次元データ配列を求め、マイクロ構造を数値化する方法がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、人の感覚に頼った二次元散乱強度パターンの比較では、正確に数値化できない。複数の物性値の組み合わせでパターンの形が決まる場合はなおさらである。また、一次元解析では、精度が悪く、限られた形態でのマイクロ構造に関する情報しか得られない。

【0008】さらに、固体中の散乱では、散乱中心が媒体中に分散されており、かつ固定されているので、散乱強度パターンにはスペックルパターンによるノイズが現れる。これが散乱強度の解析精度を低下させている。そこで、本発明の目的は、試料に偏光子を通った平行ビームを照射し、検光子を通して結像面に形成された散乱光のパターンを測定する光散乱測定装置において、粒子の大きさ、形態、配向等の物性値の情報を最大限引き出すことのできる物質の構造解析装置を提供することである。

【0009】さらに、本発明の目的は、スペックルパターンによるノイズを除去し、解析の精度を向上させる物質の構造解析装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】

(1) 前記の目的を達成するための請求項1記載の物質の構造解析装置は、同一散乱角 θ において、方位角 μ を変えて結像面の画像強度データを同心円状にサンプリングするサンプリング手段と、サンプリングされた強度データから、方位角 μ に関するフーリエ係数を求めるフーリエ係数抽出手段と、各フーリエ係数を、散乱理論から得られる関数に当てはめて、前記試料を構成する物質のマイクロ構造に関する物性値を求める解析手段とを備えるものである。

【0011】この物質の構造解析装置による作用を示すと、図1のような流れになる。画像の二次元検出を行い（ブロック①）、同一散乱角 θ において、方位角 μ を変えて同心円状にサンプリングしてデータを得（ブロック②）、方位角 μ の関数としてフーリエ係数を求める（ブロック③）。このようにして得られたフーリエ係数は、理論から得られる散乱強度の方位角 μ 又はその整数倍の

三角関数の多項式の係数に相当する。それらの係数は、粒子の大きさ、長さ、配向角等の物性値の関数になっている。したがって、測定したフーリエ係数を用いた方位角 μ が含まれていない連立方程式を得ることができる。この連立方程式を解けば（ブロック④）、従来の一次元解析法では必ずしもできなかった前記種々の物性値を数値として得ることができる（ブロック⑤）。

【0012】前記偏光子と検光子とは、光学的にともに縦に配列されていれば、いわゆるVv散乱強度パターンを測定することができ、検光子が光学的に横に、偏光子が光学的に縦に配列されていれば、いわゆるHv散乱強度パターンを測定することができる。検光子を通して結像面に形成される散乱光のパターンの光学系の収差に基づく歪みや強度の不均一性をなくするために、光学中心からの距離の経験関数を、散乱角 θ に対して補正することが好ましい。

【0013】前記散乱光のパターンが形成される結像面は、二次元画像検出器の結像面であってもよく、散乱角 $\theta = 0$ に相当する光軸を中心に回転可能な二次元画像検出器の結像面であってもよい。前記サンプリング手段は、同一散乱角 θ において、例えば、方位角 μ を一定角度 $\Delta\mu$ ごとに変えてサンプリングするものである。

【0014】前記フーリエ係数抽出手段は、サンプリングされた強度データのフーリエ係数を求めるのに全角度（ 2π ）にわたって行ってもよく、ある角 μ_{min} から μ_{max} までの範囲で行ってもよい。

(2) 請求項2記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、散乱角 θ 及び試料が球晶からなる場合の球晶の半径 R 、を含む理論関数がHv散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \text{Hv}}(\theta)$ 若しくは4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Hv}}(\theta)$ 又はVv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Vv}}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記フーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から、球晶の半径 R を求めることができる。

(3) 請求項3記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Hv}}(\theta)$ と、Hv散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0, \text{Hv}}(\theta)$ との差 Δ_1 、又はVv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Vv}}(\theta)$ と、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Hv}}(\theta)$ との差 Δ_2 をそれぞれ求める。

【0015】このことにより試料の理想的球晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的マイクロ構造の配向と光学異方性を推定することができる。

(4) 請求項4記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、試料が球晶からなる場合の光学的等方性分極率と異方性との比 $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\delta f_{\parallel})$ を含む理論関数がVv散乱強度パターンにおける2次のフーリエ係数 $F_{2, \text{Vv}}(\theta)$ と4次のフーリエ係数 $F_{4, \text{Vv}}(\theta)$

との比で表されることを利用して、光学的等方性分極率と異方性との比 $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) / (\delta f_{\parallel})$ を求める。

【0016】したがって、球晶の複屈折率及び平均屈折率、媒体の屈折率が判っていると、光軸の半径方向に対する配向 f_{\parallel} を推定することができる。

(5) 請求項5記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、Vv散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0,vv}(\theta)$ と、Vv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との積 Δ_1 、又はVv散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0,vv}(\theta)$ と、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との積 Δ_2 を求める。

【0017】このことにより試料の理想的球晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的ミクロ構造の大きさを推定することができる。

(6) 請求項6記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、散乱角 θ 及び試料が針状結晶からなる場合の針状結晶の長さ L を含む理論関数がHv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ 、又はVv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の長さ L を求めることができる。

(7) 請求項7記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、散乱角 θ 及び試料が針状結晶からなる場合の針状結晶の半径 R を含む理論関数が、Hv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ 、又はVv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の半径 R を求めることができる。

(8) 請求項8記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、散乱角 θ 並びに試料が針状結晶からなる場合の結晶の長さ L 及び針状結晶の配向角 ω を含む理論関数がHv散乱強度パターンの0次のフーリエ係数 $F_{0,hv}(\theta)$ とHv散乱強度パターンの4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との比を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記0次及び4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から針状結晶の配向角 ω を求めることができる。

(9) 請求項9記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、散乱角 θ 並びに試料が針状結晶からなる場合の光学的等方性分極率の光学異方性に対する比 p 、結晶の長さ L 及び配向角 ω を含む理論関数がVv散乱強

度パターンの0次のフーリエ係数 $F_{0,vv}(\theta)$ 及びVv散乱強度パターンの4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ を含むことを利用して、散乱角 θ を変えてサンプリングし、前記2次及び4次のフーリエ係数を含む関数に相当する測定値を導き、この測定値から光学的等方性分極率の光学異方性に対する比 p を求めることができる。

(10) 請求項10記載の物質の構造解析装置によれば、前記解析手段は、Vv散乱強度パターンにおける0次のフーリエ係数 $F_{0,vv}(\theta)$ と、Vv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ との比の理論値からのずれと、Vv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,vv}(\theta)$ との積 Δ_1 、又は同じずれとHv散乱強度パターンにおける4次のフーリエ係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との積 Δ_2 を求める。

【0018】このことにより試料の理想的針状結晶状態からのずれに基づく共存する微結晶及び等方的ミクロ構造からの散乱への寄与を推定することができる。

(11) 請求項11記載の物質の構造解析装置によれば、前記フーリエ係数抽出手段によって得られる有限個数のフーリエ係数から、フーリエ逆変換を行い、散乱角 θ 、方位角 μ の関数として散乱強度パターンを求めるフーリエ逆変換手段をさらに備えるものである。

【0019】この物質の構造解析装置によれば、有限個数のフーリエ係数からフーリエ逆変換をすることにより、スペックルノイズの影響を取り除いてスペックルのない像を再生することができるので、求められる物質の構造情報の精度が向上する。

【0020】

【実施例】以下実施例を示す添付図面によって詳細に説明する。

1. 光散乱測定装置の光学系

図2は、CCDカメラ、写真機等の二次元検出器を用いて光散乱強度パターンを測定する光散乱測定装置の概要を示す。レーザ光源1(例えばHe-Neレーザ)から照射された平行光は、偏光子2を通してフィルム状の試料3に入り、一定のパターンで散乱される。散乱光は検光子4を通してフーリエ変換レンズ5、結像レンズ6を経て、二次元検出器の結像面7に結像される。

【0021】なお、二次元検出器の代わりに一次元検出器(例えばフォトマルチプライヤー)を用いてゴニオメータを動かしながら二次元測定してもよい。結像面の座標を、横座標 x と縦座標 y とで表し、散乱パターンの強度 I を

$$I_s(x, y)$$

と表すことにする(s は散乱を意味する添字である)。なお、検出器の感度のむらや光学系の透過率のむらを補正することが好ましいので、本実施例でもこの補正を行っている(後述)。

【0022】前記偏光子2の偏光角と検光子4の偏光角とがともに縦の場合は、Vv散乱測定となり添字 s に変

えて添字V vを使用し、前記偏光子2の偏光角が縦で検光子4の偏光角が横の場合は、H v散乱測定となり添字sに変えて添字H vを使用することにする。以下、補正後の散乱パターンの強度Iを、改めて

$I, (x, y)$

と書くことにする。本実施例では、結像面の座標(x, y)を、極座標に変換し、それぞれ散乱角 θ 、方位角 μ と表す。そして、散乱パターンの強度Iを

$I, (\theta, \mu)$

と表すことにする。

【0023】二次元検出器で得られた散乱パターンの強度 $I, (\theta, \mu)$ は、 θ 及び μ に関してそれぞれ等間隔 $\Delta\theta$ 及び $\Delta\mu$ (例えば 1°)ごとにサンプリングされる。すなわち、散乱強度 $I, (\theta, \mu)$ は $\theta = i \Delta\theta$ 、*

$$F_0(\theta) = 1/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int I, (\theta, \mu) d\mu$$

各次数 $i (i=1, 2, 3, \dots)$ のフーリエ余弦係数 F_{ic} を求める
と、次のようになる。 ※ 【0025】

$$F_{1c}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \cos \mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

$$F_{2c}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \cos 2\mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

....

$$F_{nc}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \cos n\mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

フーリエ正弦係数 F_{is} を求めると、次のようになる。 ★ ★ 【0026】

$$F_{1s}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \sin \mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

$$F_{2s}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \sin 2\mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

....

$$F_{ms}(\theta) = 2/(\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \int \sin m\mu \cdot I, (\theta, \mu) d\mu$$

積分範囲である (μ_{\min}, μ_{\max}) は任意にとることができるが、例えば $\pi/2, \pi, 2\pi$ から選ばれる。前記積分は、実際には、サンプリングポイント $\Delta\mu$ ごとのデータの和をとることによって得られることはいまでも☆30

$$I, '(\theta, \mu) = F_0 + \sum F_{is} \sin n\mu + \sum F_{ic} \cos n\mu$$

ただし、総和 Σ は、正弦関数の項に対しては i が1から m まで変化するようにとり、余弦関数の項に対しては i が1から n まで変化するようにとる。これらのフーリエ係数の次数の上限 n, m をともに、例えば4から10程度にとれば、計算時間も過大にならないで、スペックルの影響をきれいに除くことができる。

【0028】一方、モデル化したマイクロ構造の光散乱理論によれば、散乱パターンの強度は、 $\mu, 2\mu, 3\mu, \dots$ の三角関数に展開できる形になっていることが多く、
それらの係数すなわちフーリエ係数は、散乱角 θ 、及び粒子の半径、長さ、分極率、配向角、マトリックスの分極率等の物性値の関数となっている。したがって、理論的なフーリエ係数を、実測したフーリエ係数の値に等しいとおけば、各物性値に関する1つ連立する方程式が得られる。

【0029】したがって、この方程式を解くことによ

$$I_{\mu\nu} = A \rho^2 v_o^2 (3/U^2)^2$$

$$\{(\alpha_r - \alpha_c) [\cos^2(\theta/2) / \cos \theta] \sin \mu \cos \mu S_2(U)\}^2$$

... (1)

* $\mu = j \Delta\mu$ として各々の i, j に対応するデータから得られる。ここで $\theta - \Delta\theta/2$ と $\theta + \Delta\theta/2$ の範囲にある対応する画素の数が θ と共に増加する。座標 (θ, μ) 上では θ により測定ポイントの数が異なってくるので、数多い部分に合わせて $\Delta\mu$ を小さくしてポイントを多くとると、小さい θ では、無駄の多い計算となる。逆にポイントの小さい部分に合わせるとデータ数が減少し精度がとれない。したがって、サンプリングポイント数は θ の変数とし計算の効率とデータの有効率の両者を満足させるように選ぶ必要がある。

【0024】そして、 $I, (\theta, \mu)$ を方位角 μ に関してフーリエ展開し、0次のフーリエ係数 F_0 を求めると、次のようになる。なお、積分は、 μ_{\min} から μ_{\max} までとる。

※ 【0025】

☆ない。

【0027】なお、前記のようにして得られたフーリエ係数のうち所定のものを用いてフーリエ逆変換をすれば、画像 $I, '(\theta, \mu)$ を復元することができる。

◆り、試料3の物性値を調べることができる。なお、本実施例では、散乱パターンが方位角 $\mu = 0$ の軸に対して左右対称になるように方位角 μ をとるので、フーリエ正弦係数はすべて0になり、フーリエ余弦係数 F_{ic} のみが問題となる。よって、フーリエ余弦係数 F_{ic} の添字 ic の c は省略し、単に F_i と書くことにする。

II. 理想的な完全球晶の解析例

球晶は微細結晶の高位構造であり、光学的に均一で光学異方性を有する球(3次元球晶)又は円(二次元球晶)である。半径方向及び半径に垂直な方向に分極率 α_r, α_c を有する球が、分極率 α を有する等方性媒体の中に分散しているとする。

【0030】球晶の半径： R_0 、半径と直角方向に分極率： α_c 、半径方向に分極率： α_r 、球晶以外の部分の分極率： α 、とすると、フィブリの散乱理論では、H v散乱強度 $I_{\mu\nu}$ は、

V v 散乱強度 I_{vv} は、

$$I_{vv} = A \rho^2 v_0^2 (3/U^3)^2 \{ (\alpha_r - \alpha_s) (S_1(U) + S_2(U)) - (\alpha_r - \alpha_s) S_1(U) + (\alpha_r - \alpha_s) [\cos^2(\theta/2) / \cos \theta] \cos^2 \mu S_3(U) \}^2 \quad \cdots (2)$$

で表される。ここで、

$$U = (4\pi R_0 / \lambda') \sin(\theta/2)$$

$$\rho = \cos \theta (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \mu)^{-1/2}$$

λ' : 測定試料3中の波長

v_0 : $4\pi R_0^3 / 3$: 球晶の体積

$$A = (k_0^4 / r^2) I_0$$

r : 試料3から検出器までの距離

I_0 : 入射光強度

$k_0 = 2\pi / \lambda'$: 測定試料3中の波数ベクトル

$$S_1(U) = \sin U - U \cos U$$

$$S_2(U) = \sin U - \int \sin x / x dx \quad (\text{積分は0からUまで})$$

$$S_3(U) = 4 \sin U - U \cos U - 3 \int \sin x / x dx \quad (\text{積分は0からUまで})$$

である。

【0031】球晶を構成する微細結晶が球晶の半径方向*

$$I_{hv} = 9/4 \cdot A \rho^2 v_0^2 \delta^2 f_s^2 \{ \cos^2(\theta/2) / \cos \theta \}^2 \sin^2 2\mu S_3(U)^2 U^{-6} \quad \cdots (3)$$

$$I_{vv} = 9 A \rho^2 v_0^2 \delta^2 f_s^2 \{ [\cos^2(\theta/2) / \cos \theta] \cos^2 \mu S_3(U) - 1/3 \cdot S_1(U) - S_2(U) + (\alpha_n - \alpha_s) S_1(U) / \delta f_s \}^2 U^{-6} \quad \cdots (4)$$

ここで、 ρ は θ が小さい場合は1に近いので1とおけば、 $9/4 \cdot A \rho^2 v_0^2$ を定数 K' とおくことができ ※

$$I_{hv} = 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 \{ \cos^2(\theta/2) / \cos \theta \}^2 (1 - \cos 4\mu) S_3(U)^2 U^{-6} \quad \cdots (5)$$

$$I_{vv} = 4 K' \delta^2 f_s^2 \{ [\cos^2(\theta/2) / \cos \theta] (1 + \cos 4\mu) / 2 \cdot S_3(U) - 1/3 \cdot S_1(U) - S_2(U) + (\alpha_n - \alpha_s) S_1(U) / \delta f_s \}^2 U^{-6} \quad \cdots (6)$$

と書き直すことができる。 $(\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s$ は球晶部分とアモルファス部分との屈折率差を光学異方性と配向とで割った値、すなわち光学等方性分極率と光学異方性との比である。

【0034】散乱強度 I_{hv} 、 I_{vv} は、 $\delta^2 f_s^2$ すなわち光学異方性及び配向の2乗に比例する。(6)式に示されるように、散乱強度 I_{vv} の方位角 μ に依存しない部

分、 $-1/3 \cdot S_1(U) - S_2(U) + (\alpha_n - \alpha_s) S_1(U) / \star$

$$F_{0,hv}(\theta) = 1/2 \cdot K' \cdot \delta^2 f_s^2 \{ \cos^2(\theta/2) / \cos \theta \}^2 S_3(U)^2 U^{-6}$$

$$= 1/2 \cdot K' \cdot \delta^2 f_s^2 C^2 S_3(U)^2 U^{-6} \quad \cdots (7)$$

と変形でき、4次の係数 F_{4c} は、(5)式より

$$F_{4,hv}(\theta) = -1/2 \cdot K' \cdot \delta^2 f_s^2 \{ \cos^2(\theta/2) / \cos \theta \}^2 S_3(U)^2 U^{-6}$$

$$= -1/2 \cdot K' \cdot \delta^2 f_s^2 C^2 S_3(U)^2 U^{-6} \quad \cdots (8)$$

* (r) 軸の回りに角度 β 傾きランダムに配向している場合で、結晶光軸に平行な分極率を α_1 、それに垂直な分極率を α_2 とすると、球晶の光学異方性 $(\alpha_r - \alpha_t)$ は、それを構成する要素の光学異方性 $\delta = \alpha_1 - \alpha_2$

10 と、

$\alpha_r - \alpha_t = \delta f_s$ 、配向 $f_s = (3 \cos^2 \beta - 1) / 2$ なる関係がある(前記「高分子の固体構造II」第3章光散乱参照)。

【0032】 $(\alpha_r - \alpha_t)$ が正の場合を正の結晶、負の場合を負の結晶という。また、散乱体の平均分極率 α_0 は、

$$\alpha_0 = (\alpha_1 + 2\alpha_2) / 3 = (\alpha_r + 2\alpha_t) / 3$$

で表される。これらの物性値 δ 、 f_s 、 α_0 を使ってH v散乱強度 I_{hv} 、V v散乱強度 I_{vv} を書き直すと、次のようになる。

20 【0033】

※る。すると、

★ δf_s は、散乱角 θ 及び U (球晶の半径 R_0 と散乱角 θ の関数)並びに光学等方性分極率と光学異方性との比の関数となっている。

【0035】前記(5)式と(6)式は、方位角 μ 又はその整数倍の三角関数で展開された形になっていて、その係数がフーリエ係数となる。

II-1. 球晶の半径 R_0 を求める方法

H v散乱の0次の係数 F_0 は、(5)式より

と変形できる。ここで、 $C = \cos^2(\theta/2) / \cos \theta$ とした。

$$F_{0, \nu\nu}(\theta) = K' \delta^2 f_s^2 \{ (3/2 C^2 - 4/3 C + 4/9) S_1(U)^2 + 4(C - 2/3) S_1(U) S_2(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s + 4 \{ S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \}^2 \} U^{-6} \quad \cdots (9)$$

となり、2次の係数 $F_{2, \nu\nu}(\theta)$ は、

$$F_{2, \nu\nu}(\theta) = K' \delta^2 f_s^2 \{ (2C^2 - 4/3 C) S_1(U)^2 + 4C S_1(U) S_2(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \} U^{-5} \quad \cdots (10)$$

となり、4次の係数 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ は、

$$F_{4, \nu\nu}(\theta) = 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 C^2 S_1(U)^2 U^{-5} \quad \cdots (11)$$

となる。

【0037】以上のフーリエ係数のうち、 $F_{0, \nu\nu}(\theta)$ 、 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ 、 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ は、

$$F_{0, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-5} \\ F_{4, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = -1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-5} \\ F_{4, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-5}$$

の形をしている。右辺の $1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-5}$ を、次のようにAと書くことにすると、

$$A = 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-5}$$

$$F_{0, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = A$$

$$F_{4, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = -A$$

$$F_{4, \nu\nu}(\theta) C^{-2} = A$$

※

$$U_{\max} = 4.09 = (4\pi R_0 / \lambda') \sin(\theta_{\max} / 2) \quad \cdots (12)$$

に当てはめれば、球晶の半径 R_0 を容易に得ることができる。ここで、従来行われている一次元データ解析法との比較をしておくと、従来では、実際に測定されたHvパターンを二次元画像、又はある方位角 μ （例えば 45° ）に沿った一次元画像をとり、この角度 μ に沿って散乱強度が最大となる散乱角 θ_{\max} を見つけ、前記式に当てはめて、球晶の半径 R_0 を求めていた（前記文献「高分子の固体構造II」第3章光散乱参照）。

【0040】ところが、本発明では、画像強度が最大となる散乱角 θ_{\max} を見つけるのではなく、試料3の散乱角 θ を固定し、方位角 μ について同心円状に実測パターンをサンプリングしてフーリエ係数を求め、色々な散乱角 θ で同様の測定を行い、特定のフーリエ係数を最大とする散乱角 θ_{\max} を算出し、前記式に当てはめて、球晶の半径 R_0 を求める。

【0041】このため、1つの方位角 μ に沿った一次元画像パターンのみによって判断するのではなく、方位角 μ の広い範囲で測定し判断するので、精度が向上する。とくに、一次元データではスペックルの影響が大きかったが、本実施例では積分範囲（ μ_{\min} 、 μ_{\max} ）においてデータを処理するので、スペックルの影響を減らすことができる。

II-2. 共存する微結晶及び等方的ミクロ構造の配向と光学異方性の推定

実際の試料3では、結晶は理想的な完全球晶からずれた状態、球晶の他にミクロ結晶が共存した状態、等方的な

* 【0036】Vv散乱については、(6)式をさらに展開すれば、0次の係数 F_0 は、

※となり、フーリエ係数はAに比例する。

【0038】一方、 θ を変えながらHv散乱強度を実測し、この0次のフーリエ係数に C^{-2} をかけたものを、 θ を横軸にしてグラフ化すると、図3のようになる。なお、この4次のフーリエ係数に $-C^{-2}$ をかけたものを、 θ を横軸にしても同じグラフが得られ、 θ を変えながらVv散乱強度を実測し、この4次のフーリエ係数に C^{-2} をかけたものを、 θ を横軸にしても同じグラフが得られる。

20 【0039】図3によれば、ある散乱角 θ_{\max} において（換言すれば U_{\max} において）、Aの実測値が極大値をとる。この極大値を公知の式、

※

密度のゆらぎ等の色々な散乱要素が含まれていることが多く、理想的球晶状態からのずれがある。

【0042】ミクロ結晶はHv散乱とVv散乱との両方を発生させるが、等方的な密度ゆらぎは、延伸等の変形がない状態では方位角 μ 依存性がない。したがって球晶以外の散乱は、方位角 μ 依存性がないので、係数 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ は原理的には球晶からの散乱のみに基づくものとなり、球晶の半径を最も正確に示すのは、係数 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ である。そこで他のフーリエ係数 $F_{0, \nu\nu}(\theta)$ 、 $F_{4, \nu\nu}(\theta)$ との差、

$$\Delta_1 = (F_{0, \nu\nu}(\theta) - F_{4, \nu\nu}(\theta)) C^{-2}$$

$$\Delta_2 = (F_{4, \nu\nu}(\theta) - F_{4, \nu\nu}(\theta)) C^{-2}$$

から球晶以外の散乱の寄与の評価ができる。差 Δ_1 は微結晶の配向の相関関数と異方性の相関関数の積からの散乱係数となるので、そのGuinierプロットあるいはDebye-Bucheプロットから、微結晶のそれらの積の相関長が求められる。差 Δ_2 は微結晶あるいは等方的ミクロ構造の共存の影響を受けないので、測定精度の確認に用いられる。

【0043】なお、Guinierプロットとは、散乱ベクトル q （ $q = 4\pi / \lambda \sin(\theta/2)$ ）の2乗を横軸に、散乱強度 I の対数を縦軸にして測定した点をプロットする方法をいい、Debye-Bucheプロットとは、散乱ベクトル q の2乗を横軸に、散乱強度 I の $-1/2$ 乗を縦軸にして測定した点をプロットする方法をいう。

50 II-3. 光学的等方性分極率と光学異方性との比（ α_n 、

$-\alpha_s) / \delta f_s$ を求める方法

Vv 散乱についての、2次の係数 $F_{2,vv}(\theta)$ と、4次の係数 $F_{4,vv}(\theta)$ との比を計算すると、(10)(11)式から

$$F_{2,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) = 2(2C^2 - 4/3 C) / (C^2 + 8C^{-1} S_1(U)^{-1} S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s)$$

となり、比 $(\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s$ は、

$$(\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s = S_1(U) S_1(U)^{-1} \{ C F_{2,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) - 2(2C - 4/3) \} / 8$$

となる。球晶の半径 R_0 が求められていると、 $S_1(U) S_1(U)^{-1}$ は計算で求められる。よってフーリエ係数が実測できると、比 $(\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s$ を知ることができ、散乱角 $\theta_{v,v}$ の $1/3$ から 0.95 の範囲が精度が*

$$\begin{aligned} F_{0,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) &= 2 \{ (3/2 C^2 - 4/3 C + 4/9) S_1(U)^2 \\ &\quad + 4(C - 2/3) S_1(U) S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \\ &\quad + 4 \{ S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \}^2 \} C^{-2} / S_1(U)^2 \\ &= (3C^2 - 8/3 C + 8/9) C^{-2} \\ &\quad + (8C - 16/3) C^{-2} S_1(U)^{-1} S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \\ &\quad + 8C^{-2} \{ S_1(U)^{-1} S_1(U) (\alpha_n - \alpha_s) / \delta f_s \}^2 \quad \dots (13) \end{aligned}$$

となる。ここで、(13)式の右辺をBとかき、差 Δ_s を(12)※定義する。

3)式の(左辺-右辺)と $F_{4,vv}(\theta) C^{-2}$ との積として※ [0045]

$$\begin{aligned} \Delta_s &= (F_{0,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) - B) F_{0,vv}(\theta) C^{-2} \\ &= \{ F_{0,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) - (3C^2 - 8/3 C + 8/9) C^{-2} \\ &\quad - (8C - 16/3) C^{-2} [1/8 \cdot C F_{2,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) \\ &\quad - (1/2 C - 1/3)] \} \\ &\quad - 8C^{-2} [1/8 \cdot C F_{2,vv}(\theta) / F_{4,vv}(\theta) - (1/2 C - 1/3)]^2 \\ &\quad 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-6} \quad \dots (14) \end{aligned}$$

また、Vv散乱についての0次の係数 $F_{0,vv}(\theta)$ と、★積として差 Δ_s を定義する。

Hv散乱についての4次の係数 $F_{4,hv}(\theta)$ との比を計 [0046]

算し、その式の(左辺-右辺)と $F_{4,hv}(\theta) C^{-2}$ との★30

$$\begin{aligned} \Delta_s &= (-F_{0,vv}(\theta) / F_{4,hv}(\theta) - B) F_{0,vv}(\theta) C^{-2} \\ &= \{ -F_{0,vv}(\theta) / F_{4,hv}(\theta) - (3C^2 - 8/3 C + 8/9) C^{-2} \\ &\quad - (8C - 16/3) C^{-2} [-1/8 \cdot C F_{2,vv}(\theta) / F_{4,hv}(\theta) \\ &\quad - (1/2 C - 1/3)] \} \\ &\quad - 8C^{-2} [-1/8 \cdot C F_{2,vv}(\theta) / F_{4,hv}(\theta) - (1/2 C - 1/3)]^2 \\ &\quad 1/2 \cdot K' \delta^2 f_s^2 S_1(U)^2 U^{-6} \quad \dots (15) \end{aligned}$$

前記(14)(15)式の右辺のフーリエ係数及びCは求められているので、差 Δ_s 、 Δ_s は求められる。散乱が純粹に球晶のみに起因すれば、差 Δ_s 及び Δ_s は0となる。しかし微結晶が含まれている場合には($\Delta_s - 4/3 \cdot \Delta_s$)及び($\Delta_s - 4/3 \cdot \Delta_s$)は共存する微結晶散乱の密度ゆらぎに起因する部分となるので、それをGuinierプロットあるいはDebye-Buecheプロットすると、傾きから微結晶の等方部分あるいは等方的ミクロ構造の相関長が求められる。

III. 針状結晶

☆

$$\begin{aligned} I_{hv}(\theta, \mu) &= K_1' \delta^2 \{ A(U) P_4(\cos \omega_0) \\ &\quad [105 \sin^2 2\mu \cos^4(\theta/2) + 12 - 60 \cos^2(\theta/2)] \\ &\quad + B(U) P_2(\cos \omega_0) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] + 28C(U) \} \end{aligned}$$

*よい。

[0044] 各々の分極率は屈折率に比例するので、球晶の複屈折率及び平均屈折率、並びに媒体の屈折率が判っていると、配向 f_s を推定することができる。配向 f_s は、球晶の高位構造の秩序性を示す。熱処理や添加物による秩序性の変化から、材料の性質の変化を測定できる。

II-4. 共存する微結晶及び等方的ミクロ構造の大きさの推定

Vv散乱についての0次の係数 $F_{0,vv}(\theta)$ と、4次の係数 $F_{4,vv}(\theta)$ との比を計算すると、(9)(11)式から、

…(16)

V v 散乱強度 I_{vv} は、

$$I_{vv}(\theta, \mu) = K_2 \delta^2 \{ 6A(U) P_2(\cos\omega_0) P_2(\cos\mu \cos(\theta/2)) \\ (15+35p) B(U) P_2(\cos\omega_0) P_2(\cos\mu \cos(\theta/2)) \\ + (7/4) (3+10p+15p^2) C(U) \} \quad \dots(17)$$

で表される。ここで、

$$\begin{aligned} P_2(X) &= (35x^4 - 30x^2 + 3)/8 \\ P_2(X) &= (3x^2 - 1)/2 \quad (P \text{ は Legendre 関数}) \\ U &= (2\pi L/\lambda) \sin(2/\theta) \\ A(U) &= (8/1) (35A - 30B + 3C) \\ B(U) &= (8/1) (3B - C) \\ C(U) &= C \\ A &= (1/2 U^2) \{ (U^2/6) - (2U^2 - 1)/8 \sin^2 U \\ &\quad - U/4 \cos 2U \} \\ B &= (1/2 U^2) (1 - \sin^2 U/2U) \\ C &= \text{Si}(2U)/U - (1 - \cos 2U)/2U^2 \\ \text{Si}(U) &= \int (\sin x/x) dx \quad (\text{積分は } x=0 \text{ から } U \text{ まで}) \\ U &= (2\pi L/\lambda') \sin(\theta/2) \end{aligned}$$

(16)(17)式から、 H_v 、 V_v 散乱強度は δ^2 すなわち光学異方性の2乗に比例する。(17)式に示す V_v 散乱の μ に依存しない等方性部分は物性値 p (光学等方性分極率 (マトリックスと結晶との分極率の差) と光学異方性との比) の関数になる。(16)式及び(17)式で表されるように、散乱強度は散乱角 θ 、方位角 μ 及び U (U は結晶の長さ L と θ の関数) の関数になっている。

【0048】 H_v 散乱の理論パターンは、分子軸と結晶の光軸とのなす角 ω_0 が 0° 、 90° ではX字形となり、 ω_0 が 55° では十字形となる。その中間の角度では円形となる。 V_v 散乱強度パターンでは ω_0 が 0° で*

$$\{ I_{vv}(45^\circ) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2) = k' A(U) \quad \dots(18)$$

を計算する。ここで k' 定数である。具体的には、次の3つの方法がある。1つは散乱角 θ に対して $\{ I_{vv}(45^\circ) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2)$ をプロットし

$$4\pi L/\lambda \sin(\theta_{max}/2) = 8.9 \quad \dots(19)$$

に代入して L を求める方法である。

【0050】他の1つは、散乱ベクトル $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ の対数 $\ln q$ を横軸に、 $\ln \{ I_{vv}(45^\circ) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2)$ を縦軸にプロットし傾きが0の直線から外れる点の角度を θ とし、前記式に当てはめて長さ L を求める方法である。

$$4\pi L/\lambda \sin(\theta/2) = 5.0 \quad \dots(20)$$

さらに他の1つは、前記 $\ln q$ に対して $\sin(\theta/2)$ $\ln \{ \{ I_{vv}(45^\circ) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2) \}$ を縦軸にプロットし傾きが0の直線から外れる点の角度を θ とし、前記式に当てはめて長さ L を求める方法である。

【0051】また、以上の理論式では、針状結晶の断面☆

$$\ln \{ \{ I_{vv}(45^\circ) + I_{vv}(0^\circ) \} \sin(\theta/2) / \cos^4(\theta/2) \} \\ = k - q^2 R^2 / 4 \quad \dots(21)$$

$$R = 2 (-傾き)^{-1/2} \quad \dots(22)$$

以上のように、従来では、測定パターンと理論パターンとの視覚による一致度により配向角 ω_0 を求め、一次元測定データに基づいて針状結晶の長さ及び半径を求めて

20* 横長の楕円、 ω_0 が 55° でX形、 90° で縦長の楕円となる。よって、測定された散乱強度パターンとの比較により、おおよその ω_0 を推定できる。しかし光学等方性分極率と光学異方性との比 p が大きいと、等方性散乱を増加させ推定が不可能となる。 p 値の推定は結晶の分子配向の構造を知るうえで重要であるが、従来のパターン認識では求めることができない。

【0049】また、従来の方法では、結晶の長さ L を求めるには、測定された H_v 散乱強度パターンの方位角 $\mu = 0^\circ$ 及び 45° の一次元データに基づいて、式

※ $5^\circ) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2)$ をプロットしその極大での θ_{max} を下式

★ $) - I_{vv}(0^\circ) \} / \cos^4(\theta/2)$ を縦軸にプロットし、傾きが-1の直線から外れる点の角度 θ を求め、次式に当てはめて長さ L を求める方法である。

☆半径 R が非常に小さいという前提があったが、実際には、針状結晶の半径 R が有限値を持つ。従来の方法では、針状結晶の半径 R を求めるには、 $A(U)$ が大きな U の領域で $U^{-1} \exp(-q^2 R^2/4)$ に比例することを利用して、下式で与えられる Guinier プロットの傾きより求めている。

$$\ln \{ \{ I_{vv}(45^\circ) + I_{vv}(0^\circ) \} \sin(\theta/2) / \cos^4(\theta/2) \} \\ = k - q^2 R^2 / 4 \quad \dots(21)$$

$$R = 2 (-傾き)^{-1/2} \quad \dots(22)$$

いる。

【0052】本実施例によれば、散乱強度データを同心円状にサンプリングし、サンプリングされた強度データ

から、方位角 μ に関するフーリエ係数を求め、各フーリエ係数を、散乱理論から得られる関数に当てはめて、針状結晶の長さ、半径、配向等マイクロ構造に関する物性値を求めることができる。このために、まずH ν 及びV ν *

* 散乱強度パターンの理論式(16)(17)を方位角 μ の三角関数で展開し、各項の係数すなわちフーリエ係数を求める。すると、H ν 散乱の0次の係数 $F_{0..H\nu}(\theta)$ は、

$$F_{0..H\nu}(\theta) = K_1 \cdot \delta^2 \{ A(U) P_4(\cos\omega_0) [105/2 \cos^4(\theta/2) + 12 - 60\cos^2(\theta/2)] + B(U) P_2(\cos\omega_0) [60\cos^2(\theta/2) - 40] + 28C(U) \} \quad \dots(23)$$

H ν 散乱の4次の係数 $F_{4..H\nu}(\theta)$ は、

$$F_{4..H\nu}(\theta) = K_1 \cdot \delta^2 A(U) P_4(\cos\omega_0) [105/2 \cos^4(\theta/2)] \quad \dots(24)$$

V ν 散乱の0次の係数 $F_{0..V\nu}(\theta)$ は、

$$F_{0..V\nu}(\theta) = K_2 \cdot \delta^2 \{ 6A(U) P_4(\cos\omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4(\theta/2) + 30/8 \cdot 1/2 \cos^2(\theta/2) + 3/8] + (15+35p) B(U) P_2(\cos\omega_0) [-3/2 \cdot 1/2 \cos^2(\theta/2) - 1/2] + 7/4 (2+10p+15p^2) C(U) \} \quad \dots(25)$$

V ν 散乱の2次の係数 $F_{2..V\nu}(\theta)$ は、

$$F_{2..V\nu}(\theta) = K_2 \cdot \delta^2 \{ 6A(U) P_4(\cos\omega_0) [-35/8 \cdot 1/2 \cos^4(\theta/2) - 30/8 \cdot 1/2 \cos^2(\theta/2)] + (15+35p) B(U) P_2(\cos\omega_0) [3/2 \cdot 1/2 \cos^2(\theta/2)] \} \quad \dots(26)$$

V ν 散乱の4次の係数 $F_{4..V\nu}(\theta)$ は、

$$F_{4..V\nu}(\theta) = K_2 \cdot \delta^2 6A(U) P_4(\cos\omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4(\theta/2)] \quad \dots(27)$$

となる。

※は、ともにA(U)に比例する。そこで、(24)式と(27)式を変形すると、

III-1. 結晶の長さLの求め方

H ν 散乱及びV ν 散乱パターンの4次のフーリエ係数 ※

$$F_{4..H\nu}(\theta) / \cos^4(\theta/2) = (105/2) K_1 \cdot \delta^2 A(U) P_4(\cos\omega_0) \quad \dots(28)$$

$$F_{4..V\nu}(\theta) / \cos^4(\theta/2) = (35/8 \cdot 1/8) K_2 \cdot \delta^2 6A(U) P_4(\cos\omega_0) \quad \dots(29)$$

となる。本実施例で結晶の長さLを求めるには、3つの方法があり、1つは、前記(28)(29)式の左辺に相当する測定値を縦軸に、 θ を横軸にプロットし、その極大値 θ_{max}

★ $_{max}$ を下式に当てはめ、結晶の長さLを求める方法である。

$$4\pi L / \lambda \sin(\theta_{max}/2) = 8.9 \quad \dots(30)$$

他の1つは、前記式の左辺に相当する測定値の対数を縦軸に、 $q = 4\pi / \lambda \sin(\theta/2)$ の対数 $\ln q$ を横軸に、 $L/q = 50$

☆にプロットし、傾きが-1の直線から外れるqを求め、次式に当てはめて結晶の長さLを求める方法である。

$$\dots(31)$$

さらに他の1つは、前記式の左辺に相当する測定値にqをかけて対数を取りそれを縦軸とし、 $\ln q$ を横軸にプロットし傾きが0の直線から外れるqを求め、次式に当◆

◆てはめて長さLを求める方法である。

$$[0.054]$$

$$\dots(32)$$

いずれの方法によっても、従来のようにH ν 散乱強度パターンの方位角 $=0^\circ$ 及び 45° の一次元データに基づくのではなく、H ν 散乱強度パターン及びV ν 散乱強度パターンの、積分範囲(μ_{min} , μ_{max})における測定データに基づいてフーリエ係数を求め、それに基づいて結晶の長さLを求めるので、より正確な結晶の長さを得

ることができる。とくに、一次元データではスペックルの影響が大きかったが、本実施例では積分範囲(μ_{min} , μ_{max})においてデータを処理するので、スペックルの影響を減らすことができる。

III-2. 針状結晶の半径Rの求め方

太さが有限で、長さLの棒状の針状結晶では、散乱強度

パターンには、太さを無視した場合の理論式に比べて係
数 $\exp(-q^2 R^2 / 4)$ が加かる。したがって、フ
ーリエ係数で求められた角度の強度依存性を下式に従い*

* Guinier プロットすると、その傾きから半径 R が求めら
れる。

【0055】

$$\ln \{ q F_{\cdot, \text{nv}}(\theta) / \cos^4(\theta/2) \} = k - q^2 R^2 / 4 \quad \dots (33)$$

$$\ln \{ q F_{\cdot, \text{vv}}(\theta) / \cos^4(\theta/2) \} = k - q^2 R^2 / 4 \quad \dots (34)$$

III-3. 配向角 ω_0 の求め方

※は下式で与えられる。

Hv 散乱強度パターンの0次と4次のフーリエ係数の比※

$$\begin{aligned} F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) \\ = 1 + [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \\ + \{ B(U) P_2(\cos \omega_0) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] + 28 C(U) \} \\ / \{ A(U) P_4(\cos \omega_0) [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} \quad \dots (35) \end{aligned}$$

この式を変形すると、

$$\begin{aligned} \{ B(U) P_2(\cos \omega_0) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] + 28 C(U) \} \\ / \{ A(U) P_4(\cos \omega_0) [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} \\ = F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) \\ - 1 - [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \quad \dots (36) \end{aligned}$$

さらに変形すると、

$$\begin{aligned} \{ F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) - 1 \\ - [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] P_4(\cos \omega_0) \\ - B(U) P_2(\cos \omega_0) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] \\ / \{ A(U) [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} \\ - 28 C(U) / \{ A(U) [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} = 0 \quad \dots (37) \end{aligned}$$

となり、まとめると、次のように $(\cos \omega_0)^2$ の2次式に ★【0056】

なる。

★

$$a (\cos \omega_0)^4 + b (\cos \omega_0)^2 + c = 0 \quad \dots (38)$$

ここで、

$$\begin{aligned} a &= 35/8 \{ F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) \\ &\quad - 1 - [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} \\ b &= -30/8 \{ F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) \\ &\quad - 1 - [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \\ &\quad - 3/2 B(U) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] \\ &\quad / \{ A(U) 105 / 2 \cos^4(\theta/2) \} \} \\ c &= 3/8 \{ F_{0, \text{nv}}(\theta) / F_{4, \text{nv}}(\theta) \\ &\quad - 1 - [12 - 60 \cos^2(\theta/2)] / [105 / 2 \cos^4(\theta/2)] \} \\ &\quad + 1/2 B(U) [60 \cos^2(\theta/2) - 40] \\ &\quad / \{ A(U) 105 / 2 \cos^4(\theta/2) \} \\ &\quad - 28 C(U) / \{ A(U) 105 / 2 \cos^4(\theta/2) \} \end{aligned}$$

したがって、2次式を解くと、

$$\cos \omega_0 = \{ [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}] / 4a \}^{-1/2} \quad \dots (39)$$

となり、配向角 ω_0 を求めることができる。

40 ☆ リエ係数の比は、

III-4. 光学的等方性分極率の光学異方性に対する比

【0057】

p の求め方 Vv 散乱強度パターンの2次及び4次のフー

☆ 【数1】

$$F_{2, \text{vv}}(\theta) / F_{4, \text{vv}}(\theta)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{6A(U) P_4(\cos \omega_0) (-35/8 \cdot 1/2 \cdot \cos^4(\theta/2) - 33/8 \cdot 1/2 \cdot \cos^2(\theta/2)) \\ &\quad + (15+35p) B(U) P_2(\cos \omega_0) (3/2 \cdot 1/2 \cdot \cos^2(\theta/2))}{6A(U) P_4(\cos \omega_0) (35/8 \cdot 1/8 \cdot \cos^4(\theta/2))} \quad \dots (40) \end{aligned}$$

【0058】となり、pについて解くと、

$$p = -15/35 + \{ F_{2, \text{vv}}(\theta) / F_{4, \text{vv}}(\theta) \}$$

$$+ 4 + 30 \cdot 4 / \{ 35 \cos^2 (\theta / 2) \} \} \\ (\cos^2 (\theta / 2)) / 8 \cdot A(U) / B(U) \cdot P_1 (\cos \omega_0) / P_2 (\cos \omega_0) \\ \cdots (41)$$

が得られる。

【0059】したがって、配向角 ω_0 と長さ L が求められていると、測定で得られたフーリエ係数の大きさの比から、 p の値が求められる。それぞれの散乱角 θ で p が求められるが、誤差の小さい最適の θ の範囲での平均*

*値を採用すればよい。

III-5. 微結晶及び等方的ミクロ構造からの散乱への寄与の推定方位角依存性のない定数項のフーリエ係数が与えられている(27)式と(25)式との比をとると、下式が得られる。

$$F_{0..vv}(\theta) / F_{4..vv}(\theta) \\ = \{ 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2) \\ + 30/8 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) + 3/8] \\ + (15 + 35p) B(U) P_2 (\cos \omega_0) [-3/2 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) - 1/2] \\ + 7/4 (3 + 10p + 15p^2) C(U)] \\ / 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2)] \} \\ \cdots (42)$$

前記(42)式の(左辺-右辺)と $F_{4..vv}(\theta)$ 、あるいは $F_{4..vv}(\theta)$ との積を、それぞれ Δ_1 、 Δ_0 とし、求め※
※ L 、 ω_0 、 p を下(43)又は(44)式の左辺に代入して Δ_1 、又は Δ_0 を求める。

$$\Delta_1 = \{ F_{0..vv}(\theta) / F_{4..vv}(\theta) \\ - \{ 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2) \\ + 30/8 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) + 3/8] \\ + (15 + 35p) B(U) P_2 (\cos \omega_0) [-3/2 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) - 1/2] \\ + 7/4 (3 + 10p + 15p^2) C(U)] \\ / 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2)] \} \cdot F_{4..vv}(\theta) \\ \cdots (43)$$

$$\Delta_0 = \{ F_{0..vv}(\theta) / F_{4..vv}(\theta) \\ - \{ 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2) \\ + 30/8 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) + 3/8] \\ + (15 + 35p) B(U) P_2 (\cos \omega_0) [-3/2 \cdot 1/2 \cos^2 (\theta / 2) - 1/2] \\ + 7/4 (3 + 10p + 15p^2) C(U)] \\ / 6 A(U) P_1 (\cos \omega_0) [35/8 \cdot 1/8 \cos^4 (\theta / 2)] \} \cdot F_{4..vv}(\theta) \\ \cdots (44)$$

純粹の針状結晶では $\Delta_1 = \Delta_0 = 0$ となるが、等方性の構造又は微結晶からの余分の散乱が共存すると、 Δ_1 及び Δ_0 は正となる。 Δ_1 、又は Δ_0 の角度依存性をGuinierプロット、又はDebye-Buecheプロットし、その傾きから共存するミクロ構造の相関長が求められる。この場合、球晶と異なり、等方性ミクロ構造と異方性部分の配向と異方性の相関関数の積の分離はできない。

IV. 画像の補正

二次元検出器で測定された散乱パターンは、立体的な散乱光が平面に投影されたパターンであり歪みを伴い、また光学系を通してあるので、光学系の収差に基づく歪みを受ける。さらに光学系の透過率の分布や二次元検出器の感度の分布に基づくむらもある。このように散乱強度パターンの歪みやむらを原因別に究明することは困難なので、均一に散乱する試料3、例えばオパールガラスの散乱強度を用いて、すべての原因を含む総合的な散乱強度の補正を行っている。測定散乱パターンの強度を i 、 (x, y) 、フラットフィールド補正関数を $FF(x, y)$ とすると、フラットフィールド補正後の散乱パター

ンの強度 I 、 (x, y) は、

$$I, (x, y) = i, (x, y) / FF(x, y)$$

で表される。平面に投射しており、かつレンズが収差を持つので、光学中心からの距離と散乱角 θ とは単純な比例関係とはならない。

【0060】したがって、位置 (x, y) を座標 (θ, μ) または中心からの距離が θ に比例する座標 (x', y') に変換する必要がある。散乱角 $\theta = 0$ の座標はレンズ系の中心を通る線上にある点であり、中心座標 $O(x_0, y_0)$ とする。検出器上で点 O からの距離 r と散乱角度 θ との関係はレンズの収差を考慮した多項式で代表される経験関数で変換することができる。係数は透過タイプの分光用グレーティングを用い、既知の回析角度から求められる。

【0061】

$$r = \{ (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 \}^{1/2}$$

$$\theta = a_0 + a_1 r^1 + a_2 r^2 + \cdots$$

【0062】

【発明の効果】以上のように請求項1から10記載のいず

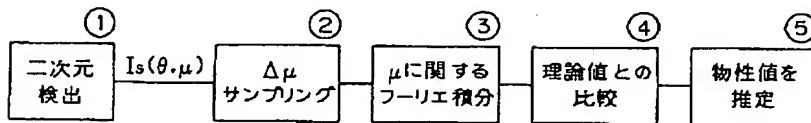
れかの発明によれば、サンプリング値に基づくフーリエ係数が、理論から得られる散乱強度の方位角 μ 又はその整数倍の三角関数の多項式の係数に相当することから、試料の粒子の大きさ、配向等の物性値の情報を変数とする連立方程式が得られ、この連立方程式を解けば、物性値の情報を求めることができる。従来の理論パターンと測定パターンとを比較し、パターンの近似度からマイクロ構造を推定する手法や、一次元データから物性値を求める手法と比較して、ノイズの影響のないより精度のよい測定ができ、従来の解析法では不可能であった特定の物性値についての数値化も可能になる。

【0063】また、請求項11記載の発明によれば、前記フーリエ係数抽出手段によって得られるフーリエ係数のフーリエ逆変換を行うので、スペックルノイズが除去されたきれいな画像が得られる。

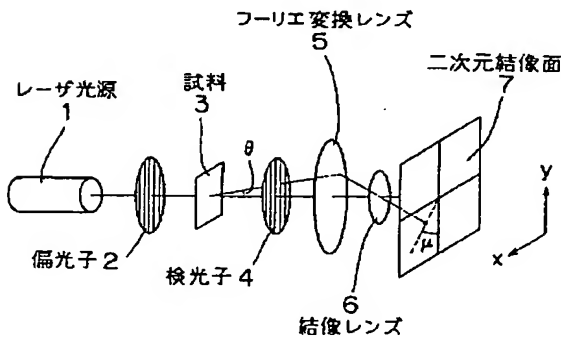
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の物質の構造解析装置による作用を示す*

【図1】



【図2】



*図である。

【図2】光散乱強度パターンを測定する光散乱測定装置の概略図である。

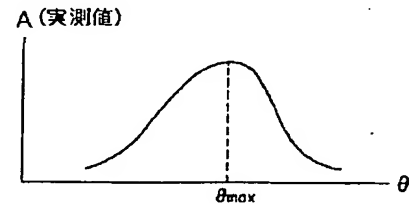
【図3】ある散乱角 θ_{max} において、フーリエ係数の実測値が極大値をとることを示すグラフである。

【図4】図4(a)はポリエチレンフィルムのHv散乱強度パターンの理論的予測値であり、図4(b)はポリエチレンフィルムのVv散乱強度パターンの理論的予測値であり、いずれも等高線で表している。

【符号の説明】

- 1 レーザ光源
- 2 偏光子
- 3 試料
- 4 検光子
- 5, 6 レンズ
- 7 二次元結像面

【図3】



【図4】

